

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/039758 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C07C 39/08, 37/70

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003206

(22) Date de dépôt international :

28 octobre 2003 (28.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02 13453 28 octobre 2002 (28.10.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LE  
THIESSE, Jean-Claude [FR/FR]; 3, rue Théodore  
de Banville, F-42100 ST. ETIENNE (FR).

(74) Mandataires : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude etc.;  
RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS  
Cédex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: BEADS OF A PHENOLIC COMPOUND AND METHOD OF OBTAINING SAME

(54) Titre : PERLES D'UN COMPOSE PHENOLIQUE ET LEUR PROCEDE D'OBTENTION

(57) Abstract: The invention relates to a novel presentation for a phenolic compound in solid form. More specifically, the invention relates to hydroquinone beads. The invention also relates to the preparation of said pearls. The inventive method is characterised in that it comprises: the hot preparation of a concentrated aqueous solution of a phenolic compound; the breaking down of the solution into droplets; the cooling of the droplets thus obtained in a gas stream, such that they solidify into beads; and the subsequent recovery and drying of said beads.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une nouvelle présentation d'un composé phénolique sous forme solide. L'invention vise plus particulièrement les perles d'hydroquinone. L'invention se rapporte aussi à la préparation desdites perles. La caractéristique du procédé de l'invention est de préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.

WO 2004/039758 A1

PERLES D'UN COMPOSÉ PHÉNOLIQUE ET LEUR PROCÉDE D'OBTENTION.

La présente invention a pour objet une nouvelle présentation d'un composé  
5 phénolique sous forme solide. L'invention vise plus particulièrement les perles  
d'hydroquinone. L'invention se rapporte aussi à la préparation desdites perles.

L'hydroquinone est un produit largement utilisé dans de nombreux  
domaines d'application en tant qu'inhibiteur de polymérisation ou anti-oxydant  
10 dans les élastomères. Un autre domaine d'application est la photographie. Il  
s'ensuit que c'est un produit de grande consommation.

L'hydroquinone est actuellement disponible sur le marché sous la forme  
d'une poudre cristallisée sous forme d'aiguilles. Les inconvénients qui en  
résultent sont la présence de fines qui entraînent des problèmes de poussilage  
15 lors du stockage et de la manipulation de ladite poudre.

Or les poussières d'hydroquinone ne sont pas sans danger par rapport à  
l'environnement en raison de risques d'explosion et eu égard à l'Homme car cette  
substance est irritante pour les yeux, les voies respiratoires et peut également  
provoquer des irritations de la peau lorsqu'elle est mise à son contact.

20 On a proposé selon JP-A-2002-302716, une technique de granulation de  
l'hydroquinone qui consiste à faire passer la poudre entre deux rouleaux  
permettant d'obtenir des tablettes puis de concasser ces tablettes de façon à  
obtenir des granulés.

L'inconvénient de ce procédé est que des poussières peuvent subsister  
25 dans le produit granulé, soit en raison du passage en franchise de cristaux au  
niveau des rouleaux de la compacteuse, soit par l'attrition des tablettes dans le  
concasseur. De plus, les granulés sont compacts et leur vitesse de dissolution est  
très faible par rapport à la poudre initiale.

L'objectif de la présente invention est de fournir une nouvelle présentation  
30 d'un composé phénolique notamment de l'hydroquinone permettant de pallier les  
inconvénients précités.

Plus précisément, la présente invention a pour objet des perles d'un  
composé phénolique et plus particulièrement des perles d'hydroquinone.

35 Lesdites perles ont pour caractéristique d'être résistantes à l'attrition tout en  
étant poreuses ce qui leur confère des propriétés de solubilité.

Dans l'exposé de la présente invention, on entend par "perles", des  
particules solides à forte sphéricité.

L'invention vise également le procédé de préparation desdites perles dont la caractéristique est de préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.

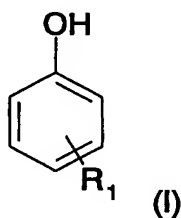
Par "solution concentrée", on entend une solution ayant une concentration proche de la saturation, de préférence de 80 à 95 % en poids de la limite de solubilité, à la température du dispositif de fractionnement.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à préparer à chaud une solution concentrée d'un composé phénolique, puis à faire passer la solution dans une buse de façon à former des gouttelettes, à solidifier ces dernières en les laissant tomber dans une tour à contre-courant d'un gaz froid, puis à récupérer les perles obtenues et à les sécher.

Le procédé de l'invention est parfaitement bien adapté à la préparation de perles d'hydroquinone mais il convient également pour tout composé phénolique présentant les caractéristiques suivantes :

- une solubilité à chaud importante par exemple, pour une température de référence de 90°C, une solubilité dans l'eau d'au moins 500 g/l, de préférence au moins 1000 g/l ; la borne supérieure ne présentant pas de caractère critique mais elle est généralement inférieure à 15000 g/l,
- une différence de solubilité importante à chaud et à froid. c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant de préférence au moins double entre ces deux températures de fonctionnement, de préférence au moins 3 à 5 fois.

Comme exemples de composés phénoliques auxquels peut s'appliquer le procédé de l'invention, on peut mentionner ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans ladite formule (I), R<sub>1</sub> représente un groupe hydroxyle, un groupe amino, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Cette liste de substituants R<sub>1</sub> est donné à titre illustratif et sans caractère limitatif dans la mesure où le composé mis en œuvre présente les caractéristiques physico-chimiques définies ci-dessus.

5 Comme exemples spécifiques de composés de formule (I), on peut citer tout particulièrement l'hydroquinone, la pyrocatechine, la résorcine, le m-aminophénol.

L'invention s'applique préférentiellement à l'hydroquinone.

Le procédé de l'invention possède des caractéristiques qui lui sont propres et qui permettent ainsi d'obtenir le composé phénolique sous forme de perles.

10 Les perles obtenues selon l'invention présentent des caractéristiques physico-chimiques précisées ci-après.

Les définitions et les méthodes de détermination des caractéristiques données ci-après, sont précisées dans les exemples.

15 Les perles du composé phénolique sont sous la forme de billes de couleur blanche. Ces particules, essentiellement sous forme sphérique, ont un diamètre qui peut être choisi, grâce au procédé de l'invention, dans une large gamme. Ainsi, la taille des particules peut s'échelonner entre 100 µm et 3000 µm mais se situe, de préférence, entre 500 µm et 1500 µm. Précisons que la détermination des tailles se fait par passage sur des tamis métalliques.

20 Généralement, la taille des particules exprimée par le diamètre médian (d<sub>50</sub>) est compris entre 300 µm et 2 000 µm, de préférence entre 500 µm et 1500 µm. On définit le diamètre médian comme étant tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre médian.

25 La figure 1 représente une photographie prise au microscope optique qui illustre la morphologie de type perle de l'hydroquinone obtenue selon l'invention. On observe une répartition granulométrique uniforme sur le produit obtenu.

30 Les perles d'hydroquinone ont une densité qui peut être plus ou moins élevée. La densité apparente (non tassée) des perles est de préférence, d'au moins 0,3 et se situe encore plus préférentiellement entre 0,4 et 0,5. Il y a lieu de noter que les perles de l'invention présentent une densité moins élevée que celle de la poudre cristallisée. Toutefois, elles sont beaucoup moins compressibles car leur taux de compressibilité qui varie entre 5 et 10 % est de 3 à 4 fois inférieur à celui de la poudre cristallisée.

35 Conformément au procédé de l'invention, on obtient des perles d'un composé phénolique de l'invention qui sont exemptes de poussières et qui ont une forme physique qui leur confère une bonne résistance à l'attrition lors des opérations de transport et de stockage.

La résistance à l'attrition est déterminée par un test réalisé à l'aide d'un tamiseur à courant d'air (type Alpine 200LS-N) équipé d'un tamis ayant une maille de 100  $\mu\text{m}$ . La résistance à l'attrition est exprimée par le rapport entre la masse de perles restant sur le tamis et la masse initiale de perles.

- 5 Les perles obtenues présentent une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 %, de préférence supérieure à 95 % et encore plus préférentiellement supérieure à 98 %.

10 L'invention réside donc en des perles d'un composé phénolique, de préférence d'hydroquinone qui, bien qu'ayant une forme physique leur permettant de résister à l'attrition, conservent une porosité interne importante et, de ce fait, une vitesse de dissolution rapide, lors de leur utilisation.

Il est à noter que les perles présentent une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

15 Ainsi, on mentionne à titre illustratif, que la vitesse de solubilisation à 20°C, pour une concentration de 5 % en poids d'hydroquinone dans le méthacrylate de méthyle est presque divisée par deux dans le cas des perles par rapport à une poudre. Que l'hydroquinone soit sous forme de poudre ou sous forme de perles selon l'invention, sa vitesse de solubilisation à raison de 2 % dans l'acide acrylique est identique.

20 La structure originale des produits de l'invention est obtenue grâce à un procédé de fabrication parfaitement adapté.

25 Le procédé de l'invention de préparation de perles d'un composé phénolique consiste à préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées et séchées.

30 Le procédé de l'invention convient tout à fait bien à la préparation de perles d'hydroquinone. Ledit procédé relève de la technique de prilling mais contrairement à ce qui est habituellement mis en œuvre, il ne consiste pas à faire fondre l'hydroquinone et à la fragmenter ensuite par passage dans une buse.

35 En effet, la difficulté à laquelle était confronté l'Homme du Métier était que l'hydroquinone fond à haute température de 172°C et par ailleurs, l'hydroquinone a une tension de vapeur très élevée (supérieure à 25 mbar à cette température) ce qui entraîne à la sortie de buse, une vaporisation phénoménale entraînant des problèmes de poussières et d'assainissement, rédhibitoires d'un point de vue industrielle.

La demanderesse a trouvé qu'il était possible de préparer des perles d'un composé phénolique selon la technique de prilling en partant d'une solution aqueuse d'un composé phénolique.

5 Conformément au procédé de l'invention, on parvient à obtenir des perles d'un composé phénolique du fait que la solubilité dudit composé, notamment de l'hydroquinone décroît d'une manière importante dès que l'on abaisse la température.

10 Plus précisément, dans la zone de température définie, le composé phénolique est soluble puis recristallise dès que l'on baisse la température de sa solution aqueuse.

Il importe dans une première étape de préparer une solution aqueuse d'un composé phénolique à une concentration telle qu'elle soit la plus proche de la saturation, à la température considérée.

15 La température de la solution est choisie suffisamment élevée afin d'obtenir une solubilité au moins égale à 500 g/l, et de préférence 1000 g/l.

Elle est avantageusement choisie entre 80°C et 98°C, de préférence, entre 85°C et 95°C.

Dans cette gamme de températures, on précise à titre indicatif, que la solubilité de l'hydroquinone dans l'eau varie entre 0,9 et 1,7 kg par kg d'eau.

20 Dans une étape suivante, on transforme la solution d'un composé phénolique, en gouttelettes. Cette opération peut être réalisée au moyen de tout dispositif de fragmentation, par exemple, une turbine, une buse de pulvérisation, une buse plate à orifice(s) circulaire(s).

25 Un mode de réalisation préférentielle de l'invention consiste à former les gouttelettes par passage de la solution au travers d'un orifice et tout particulièrement par passage au travers d'une buse.

L'opération suivante est d'assurer la solidification des gouttelettes en perles, par contact avec un gaz froid dont la température est choisie entre -30°C et 30°C, de préférence, entre -10°C et 10°C.

30 Le gaz froid est un gaz quelconque dans la mesure où il est inerte vis-à-vis du composé phénolique, de préférence l'hydroquinone. On choisit de préférence, l'azote ou l'air appauvri en oxygène (par exemple à 10 %).

D'une manière préférentielle, on envoie le courant gazeux froid, à contre-courant du flux de matière.

35 Le temps de séjour qui est la durée entre la formation de la gouttelette à la sortie de la buse et son arrivée dans le système de récupération se situe avantageusement, entre 1 et 10 secondes et plus préférentiellement entre 3 et 5 secondes.

Une façon d'obtenir le temps de séjour désiré, est de laisser tomber les gouttelettes dans une tour à contre-courant d'un gaz froid tel que précité.

En fin de réaction, on récupère les perles par tout moyen connu, par exemple, par gravité dans un bac de récupération ou selon la technique de lit fluide.

Les perles obtenues se présentent sous la forme solide manipulable mais elles comprennent également de l'eau.

Généralement, les perles de composé phénolique comprennent :

- de 10 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 90 % en poids de composé phénolique.

Dans le cas de l'hydroquinone, les perles comprennent préférentiellement :

- de 25 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 75 % en poids d'hydroquinone.

Conformément au procédé de l'invention, on peut procéder dans une étape suivante au séchage des perles obtenues suite à l'opération de prilling.

A cet effet, on soumet les perles à un courant gazeux, de préférence un courant d'air dont la température est comprise entre 20°C (température ambiante) et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C.

Le séchage est avantageusement conduit selon la technique du lit fluide, la température étant progressivement remontée dans la zone de température précitée.

En fin d'opération, on obtient des perles ayant une teneur en eau généralement inférieure à 1 % en poids, comprise entre 0,1 et 1 %, de préférence inférieure à 0,6 %.

En ce qui concerne l'appareillage utilisé pour mettre en œuvre le procédé de l'invention, il est composé de deux ensembles : un premier ensemble de mise en forme des perles et un deuxième ensemble de récupération et de séchage des perles.

Le premier ensemble comprend un bac de stockage du composé phénolique équipé de moyens permettant de chauffer la solution du composé phénolique notamment une double enveloppe dans laquelle circule un liquide à la température souhaitée, par exemple de l'eau et une enceinte qui est généralement, une tour comprenant dans sa partie supérieure, un dispositif de fragmentation en gouttelettes, de préférence une buse et équipée dans sa partie inférieure d'une ou plusieurs arrivées d'un courant gazeux froid transformant ainsi le bas de la tour en une tour de refroidissement.

La hauteur de la tour peut varier très largement par exemple, entre 3 et 40 mètres, selon la taille de l'installation. Il est à noter que la borne limite supérieure ne présente aucun caractère critique.

5 Le composé phénolique et l'eau sont introduites dans un réacteur équipé d'un système permettant de réguler la température, par exemple, une double enveloppe, afin de maintenir ledit composé en solution aqueuse.

La buse utilisée peut être une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous qui peut varier entre 1 et 3000 trous, et de préférence, entre 1 et 100 trous.

10 On peut utiliser un système comprenant plusieurs buses, par exemple, 2 buses de préférence amovibles, en parallèle.

Le diamètre des perforations de la buse est fonction de la taille des perles désirées. Il peut être de 50 à 2000  $\mu\text{m}$  mais il est choisi, de préférence, entre 200  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ .

15 La taille de la perforation est toujours inférieure à la taille de la perle obtenue. Ainsi, on utilise une buse présentant des perforations d'environ 300  $\mu\text{m}$  pour obtenir des perles présentant un diamètre médian de 500  $\mu\text{m}$ .

La buse utilisée peut être une buse statique mais il est possible de faire appel à une buse soumise à un système de vibration électrique de haute fréquence, par exemple, de 100 à 10000 hertz. Ce dispositif permet d'obtenir des gouttelettes de taille parfaitement calibrée.

La solution arrive dans la buse de préférence, par une surpression qui est assurée par un courant gazeux, de préférence, un courant d'azote. La surpression par rapport à la pression atmosphérique est de 5 à 500 %.

25 La buse est maintenue à une température supérieure de 2 à 10°C par rapport à la température de début de cristallisation de la solution aqueuse de composé phénolique.

Au niveau de la buse, il est possible mais non indispensable d'établir un courant gazeux, de préférence un co-courant d'azote avec le jet sortant de la buse. Ce courant gazeux a, de préférence, une température comprise entre la température ambiante et 80°C. La présence de ce co-courant gazeux permet d'obtenir une meilleure régularité de la dimension des perles et évite la coalescence des gouttes.

30 Dans la partie supérieure de la tour, il peut y avoir sur la paroi interne de la tour, présence de chicanes et de grilles permettant une distribution homogène du flux gazeux.

Dans le bas de la tour, on introduit un courant de gaz froid, de préférence, d'azote ou d'air appauvri en oxygène. Ce courant gazeux froid assure la



solidification des gouttelettes en perles. Il a de préférence une température comprise entre -30°C et 30°C, de préférence, comprise entre -10°C et 10°C.

Le courant gazeux froid sort, de préférence, de la tour, en dessous de la buse, à une distance représentant environ un dixième de la hauteur totale de la zone de refroidissement.

Le système de récupération des perles, en bas de la tour, ne présente pas de caractéristique critique. Il peut s'agir d'un bac de récupération ou bien d'un dispositif permettant d'assurer la fluidisation du lit de particules. Il est constitué par un bac, de préférence cylindrique, comportant dans sa partie inférieure, une grille au travers de laquelle est envoyé un courant gazeux, de préférence, d'azote ou d'air appauvri en oxygène. Le débit gazeux, qui dépend de la taille des particules, doit être tel qu'il maintient les particules en suspension. On précise, à titre d'exemple, qu'il est de 5 à 30 m<sup>3</sup>/h pour un diamètre de lit fluide de 80 mm.

Le dispositif de fluidisation dispose d'une sortie permettant l'évacuation des perles vers tout dispositif de séchage convenant pour effectuer cette opération, notamment un lit fluide ou une étuve.

Un mode de réalisation pratique de l'invention est illustré par le dessin annexé sous forme de figure 2.

La figure 2 est une vue latérale schématique d'un appareil adapté à la mise en œuvre de l'invention.

L'appareil utilisé est constitué de deux parties : la partie supérieure ou tour de prilling (A) et la partie inférieure qui schématise un dispositif de fluidisation (B).

La solution d'un composé phénolique est introduite dans un bac de stockage à double enveloppe réacteur (1) puis est acheminée vers la buse (2). Pour cela, de l'azote (3) est admis en surpression dans le bac (1).

La tour d'une hauteur de 8 mètres, comprend dans sa partie supérieure une buse (2) éventuellement solidaire d'un vibreur (4) et est équipée dans sa partie inférieure d'une arrivée d'un courant d'air froid appauvri en oxygène (5).

L'air de refroidissement introduit en (5) ressort de la tour au point (6) en dessous de la buse (2).

Dans la partie supérieure de la tour, des chicanes (7) ainsi qu'une grille (8) de forme annulaire assurent une distribution homogène du flux gazeux dans la tour. Selon une variante non mise en œuvre dans l'exemple de réalisation, il est possible d'envoyer un flux d'azote (9) chaud ayant une température comprise entre 20°C et 80°C, de préférence entre 60°C et 80°C, distribué à co-courant autour de la buse (2).

Dans la partie inférieure de la tour, une grille de forme tronconique (10) permet de collecter les perles solidifiées dans un dispositif de fluidisation

comprenant une arrivée d'air froid en (11) et une sortie (12) permettant l'évacuation en continu des perles obtenues vers un dispositif de séchage de type lit fluide non représenté sur la figure.

5 On donne ci-après, un exemple de réalisation pratique de l'invention, donné à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Avant de détailler les exemples, on précise les méthodes utilisées pour la détermination des différentes caractéristiques des produits obtenus.

- le diamètre médian :

10 Il est déterminé par passage de la poudre sur tamis.

- la densité apparente tassée et non tassée :

On la mesure sur un appareil illustré par la figure 3.

On commence par peser l'éprouvette vide (2).

15 On introduit dans l'éprouvette (2) la poudre à mesurer à l'aide de l'entonnoir (1), de manière à ce que le haut du lit de poudre vienne au ras du haut de l'éprouvette jaugée à 250 cm<sup>3</sup> (niveau A).

On détermine la masse de la poudre par pesée de l'éprouvette pleine.

On assujettit l'éprouvette sur le support (3) par l'intermédiaire de pinces (4).

20 On met à zéro le compteur (8) qui totalise le nombre de coups imposés au fond de l'éprouvette.

L'éprouvette est soumise à des chocs verticaux appliqués à sa base par l'intermédiaire d'un marteau (5) actionné par un moteur (6) via une came (7). On arrête l'opération lorsque le volume obtenu est constant (niveau B).

25 On enregistre l'évolution du volume apparent lu sur les graduations de l'éprouvette en fonction du nombre de coups appliqués à l'aide d'un marteau.

On obtient une courbe expérimentale de tassement.

Volume apparent = f (nombre de coups) que l'on transforme en une courbe densité apparente = f (nombre de coups).

30 On détermine, avant et après tassement, la densité apparente selon la relation :

$$\text{densité apparente} = \frac{\text{masse de la poudre introduite (g)}}{\text{volume apparent (cm}^3\text{)}}$$

35 On définit le taux de compressibilité selon la relation :

$$\text{taux de compressibilité} = \frac{\text{densité tassée} - \text{densité non tassée}}{\text{densité tassée}}$$

- la résistance à l'attrition :

La résistance à l'attrition est déterminée par un test réalisé à l'aide d'un tamiseur à courant d'air (type Alpine 200LS-N) équipé d'un tamis ayant une maille de 100  $\mu\text{m}$ .

5 Cette maille est choisie car il est communément admis par l'Homme du Métier que ce sont les particules ayant un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  qui sont susceptibles de générer des poussières lors de la manipulation d'une poudre.

Sous l'action du courant d'air traversant le tamis, les perles sont régulièrement projetées contre le couvercle du tamiseur et soumises à des frictions sur la toile métallique du tamis.

Ces mouvements simulent parfaitement les chocs et les contraintes mécaniques que sont susceptibles de subir les perles durant leur transport et leur stockage.

15 Le test consiste à placer 40 g de perles sur le tamis de 100  $\mu\text{m}$  puis à faire fonctionner le tamiseur sous une dépression de 3200 Pa pendant 5 min.

Par pesée de la quantité de perles restant sur le tamis à l'issue du test, on en déduit la quantité de particules de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$  qui ont été générées au cours du test.

20 La résistance à l'attrition est exprimée par le rapport entre la masse de perles restant sur le tamis et la masse initiale de perles.

- la porosité interne :

La porosité interne des perles est mesurée au porosimètre à mercure selon la norme ASTM Standards on catalysts D 4284-92.

25 Exemple :

1. On illustre dans cet exemple, la préparation de perles d'hydroquinone.

Elles sont préparées dans un appareillage tel que schématisé par la figure 2.

30 La buse, non soumise à des vibrations, comporte un trou de 0,5 mm de diamètre et un rapport L/D de 3 ; L représentant la longueur de l'orifice et D le diamètre de l'orifice.

On part de 1500 g d'une poudre d'hydroquinone cristallisée et de 1228 g d'eau, de préférence déminéralisée.

On introduit la poudre d'hydroquinone et l'eau dans le réacteur (1).

35 On dissout l'hydroquinone dans le réacteur (1) par chauffage à l'aide d'eau chaude circulant dans la double enveloppe. La température du produit est de 94°C en (1) et la température en (2), en sortie de buse est de 92,5°C

La surpression de l'azote en (3) est voisine de 0,1 Bar.

Le débit de solution aqueuse à la sortie de la buse en (2) est de 1,8 kg/h.

On introduit en (5) de l'air de refroidissement à une température de 0°C et à un débit de 850 m<sup>3</sup>/h, soit une vitesse dans la tour de 0,6 m/s.

L'air ressort en (6) à une température de 3,5°C.

5 Les perles obtenues sont collectées en (10).

La composition des perles en bas de tour est de 68 % en poids d'hydroquinone et de 32 % en poids d'eau.

Les perles collectées en (10) sont récupérées dans un lit fluide (11). La température de l'air de fluidisation en (11) est de 20°C.

10 Les perles sont évacuées en (12) pour être ensuite séchées en lit fluide avec de l'air ayant une température comprise entre 60 et 90°C.

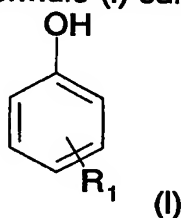
La composition des perles obtenues après séchage est de 99,64 % en poids d'hydroquinone et de 0,36 % en poids d'eau.

2. Les caractéristiques des perles obtenues sont les suivantes :

- 15
- un diamètre médian (d<sub>50</sub>) de 1350 µm,
  - une densité apparente non tassée de 0,436,
  - une densité apparente tassée de 0,462,
  - une résistance à l'attrition de 99,5%.
- 20
- un taux de compressibilité de 5,6 % (à comparer avec celui de l'hydroquinone cristallisée qui est de 20,4 %),
  - une porosité interne de 0,54 cm<sup>3</sup>/g,
  - un temps de solubilisation de :
    - . 10 min dans l'acide acrylique à 20°C (idem pour l'hydroquinone cristallisée),
- 25
- . et de 1 min 45 s dans le méthacrylate de méthyle à 20°C (3 min pour l'hydroquinone cristallisée).

REVENDEICATIONS

- 1 - Perles d'un composé phénolique présentant une solubilité à chaud importante d'au moins 500 g/l, (pour une température de référence de 90°C) et une différence de solubilité importante à chaud et à froid c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant de préférence au moins double entre ces deux températures de fonctionnement ; lesdites perles ayant pour caractéristique d'être résistantes à l'attrition tout en étant poreuses.
- 2 - Perles selon la revendication 1 caractérisées par le fait que le composé phénolique présente une solubilité à chaud importante d'au moins 1000 g/l (pour une température de référence de 90°C).
- 3 - Perles selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées par le fait que le composé phénolique présente une différence de solubilité importante à chaud et à froid : la solubilité étant au moins 3 à 5 fois supérieure entre ces deux températures de fonctionnement.
- 4 - Perles selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule (I) suivante :



- dans ladite formule (I), R<sub>1</sub> représente un groupe hydroxyle, un groupe amino, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- 5 - Perles selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le composé phénolique est choisi parmi l'hydroquinone, la pyrocatechine, la résorcine, le m-aminophénol, de préférence l'hydroquinone
- 6 - Perles selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille s'échelonnant entre 100 µm et 3000 µm mais se situant, de préférence, entre 500 µm et 1500 µm.

## 13

- 7 - Perles selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille exprimée par le diamètre médian ( $d_{50}$ ) variant de 300  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$ , et de préférence entre 500  $\mu\text{m}$  et 1500  $\mu\text{m}$ .
- 5 8 - Perles selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisées par le fait qu'elles présentent une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 %, de préférence supérieure à 95 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 98 %.
- 10 9 - Perles selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisées par le fait qu'elles présentent une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 15 10 - Perles selon la revendication 5 caractérisées par le fait qu'elles ont une densité apparente (non tassée) d'au moins 0,3 et plus préférentiellement entre 0,4 et 0,5.
- 11 - Perles selon la revendication 5 caractérisées par le fait qu'elles ont un taux de compressibilité de 5 à 10 %.
- 20 12 - Perles selon la revendication 5 caractérisées par le fait qu'elles présentent une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 %, de préférence supérieure à 95 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 98 %.
- 25 13 - Perles selon la revendication 5 caractérisées par le fait qu'elles présentent une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 14 - Perles selon la revendication 5 caractérisées par le fait qu'elles présentent une bonne solubilité dans les polymères.
- 30 15 - Procédé de préparation des perles décrites dans l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.
- 35

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire passer la solution d'un composé phénolique dans une buse de façon à former des gouttelettes, à solidifier ces dernières en les laissant tomber dans une tour à contre-courant d'un gaz froid puis à récupérer les perles obtenues.

5

17 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisé par le fait que l'on prépare une solution aqueuse d'un composé phénolique à une concentration telle qu'elle soit la plus proche de la saturation, à la température considérée et de préférence choisie au moins égale à 500 g/l, et encore plus préférentiellement au moins égale à 1000 g/l.

10

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que la température de la solution est choisie suffisamment élevée afin d'obtenir une solubilité désirée et est choisie de préférence entre 80°C et 98°C, et encore plus préférentiellement, entre 85°C et 95°C.

15

19 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous variant entre 1 et 3000 trous, de préférence entre 1 et 100 trous.

20

20 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la buse utilisée comporte des perforations dont le diamètre varie entre 50 à 2000 µm et se situe, de préférence, entre 200 et 600 µm.

25

21 - Procédé selon l'une des revendications 19 et 20 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse statique mais de préférence une buse soumise à un système de vibration électrique de haute fréquence, de préférence, de 100 à 10000 hertz.

30

22 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 22 caractérisé par le fait que les gouttelettes sont mises en contact avec un gaz froid, de préférence d'azote ou d'air appauvri en oxygène dont la température est choisie entre -30°C et 30°C, de préférence, entre -10°C et 10°C.

35

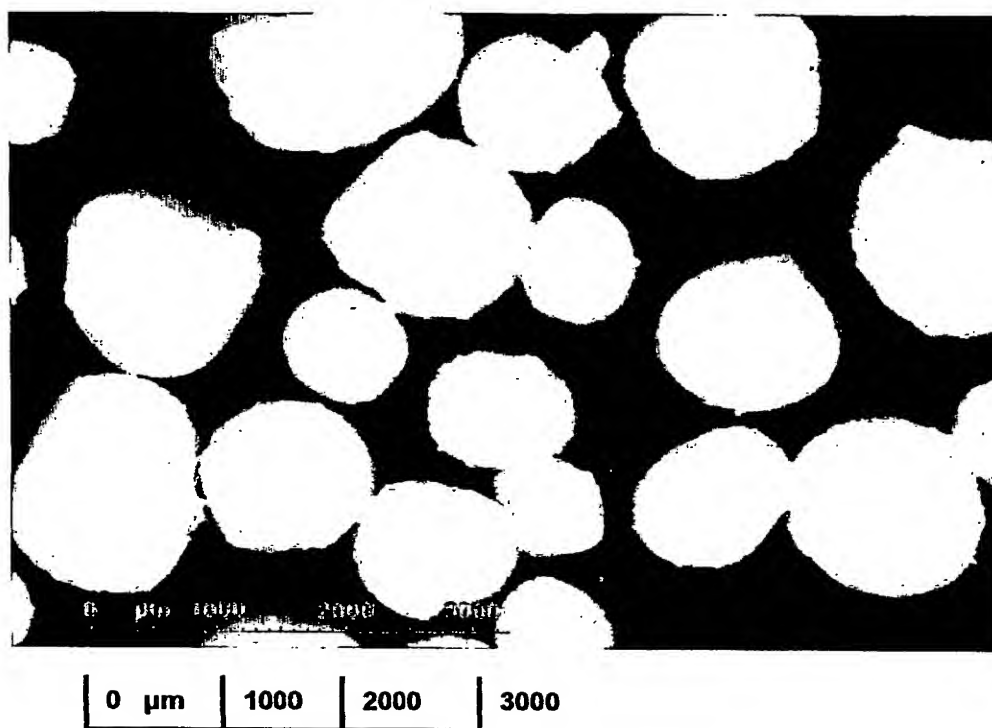
23 - Procédé selon l'une des revendications 16 à 22 caractérisé par le fait que le temps de séjour de la gouttelette à la sortie de la buse et son arrivée dans le système de récupération se situe de préférence, entre 1 et 10 secondes et plus préférentiellement entre 3 et 5 secondes.

- 24 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 23 caractérisé par le fait que l'on récupère les perles de préférence selon la technique de lit fluide.
- 5 25 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 24 caractérisé par le fait que la composition des perles de composé phénolique au bas de la tour de prilling est :
- de 10 à 50 %, en poids d'eau,
  - de 50 à 90 %, en poids de composé phénolique.
- 10 26 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 24 caractérisé par le fait que la composition des perles d'hydroquinone au bas de la tour de prilling est :
- de 25 à 50 % en poids d'eau,
  - de 50 à 75 % en poids d'hydroquinone.
- 15 27 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 26 caractérisé par le fait que l'on soumet les perles à un courant gazeux, de préférence un courant d'air dont la température est comprise entre 20°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C.
- 20 28 - Procédé selon la revendication 27 caractérisé par le fait que le séchage est conduit selon la technique du lit fluide.
- 25 29 - Procédé selon l'une des revendications 27 et 28 que la composition des perles de composé phénolique après séchage est :
- de 0,1 à 1 % en poids d'eau,
  - de 99 à 99,9 % en poids de composé phénolique.
- 30 30 - Procédé selon la revendication 29 que la composition des perles de composé phénolique après séchage est :
- de 0,1 à 0,6 % en poids d'eau,
  - de 99,4 à 99,9 % en poids de composé phénolique.



1/III

Figure 1



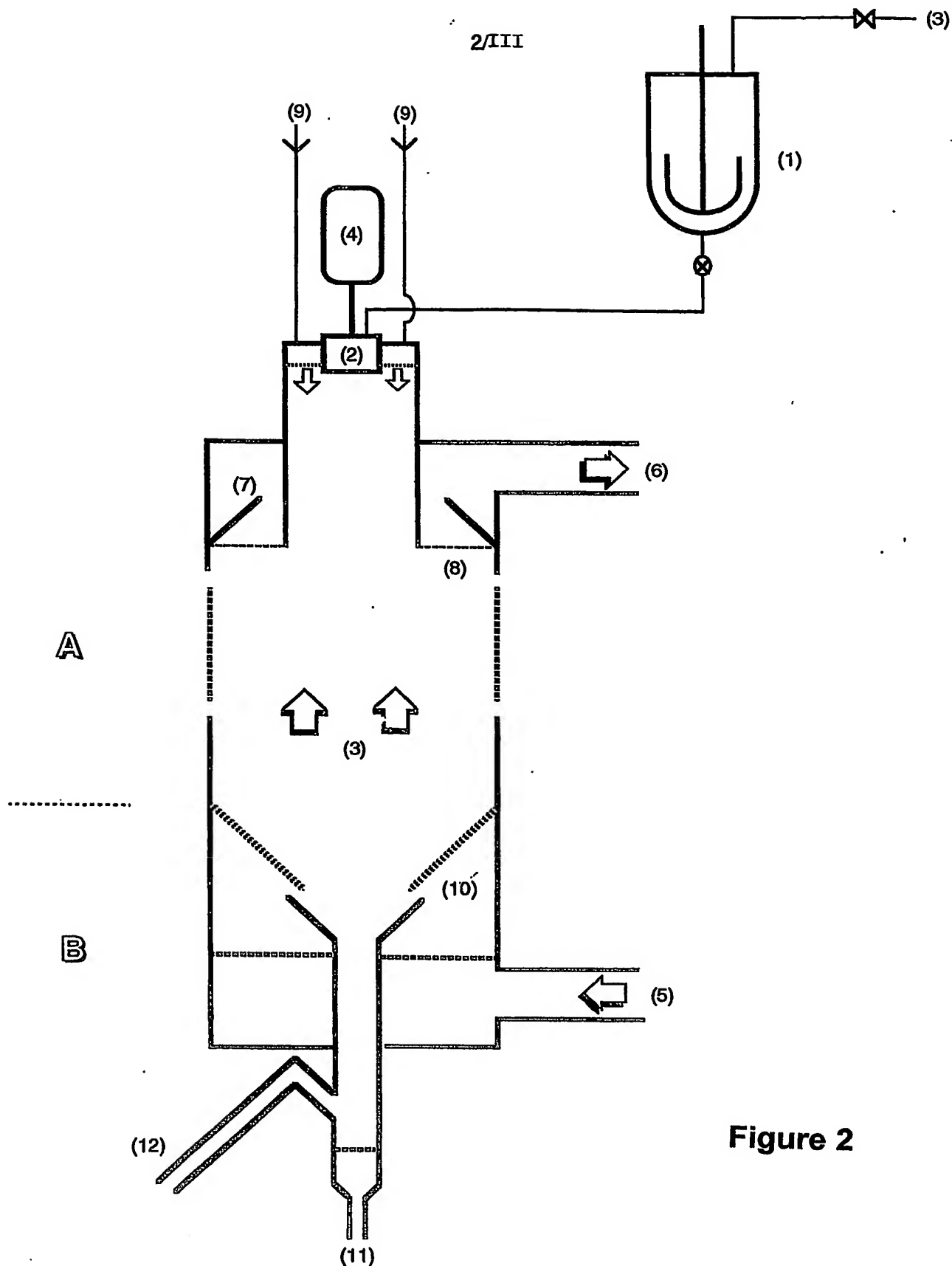
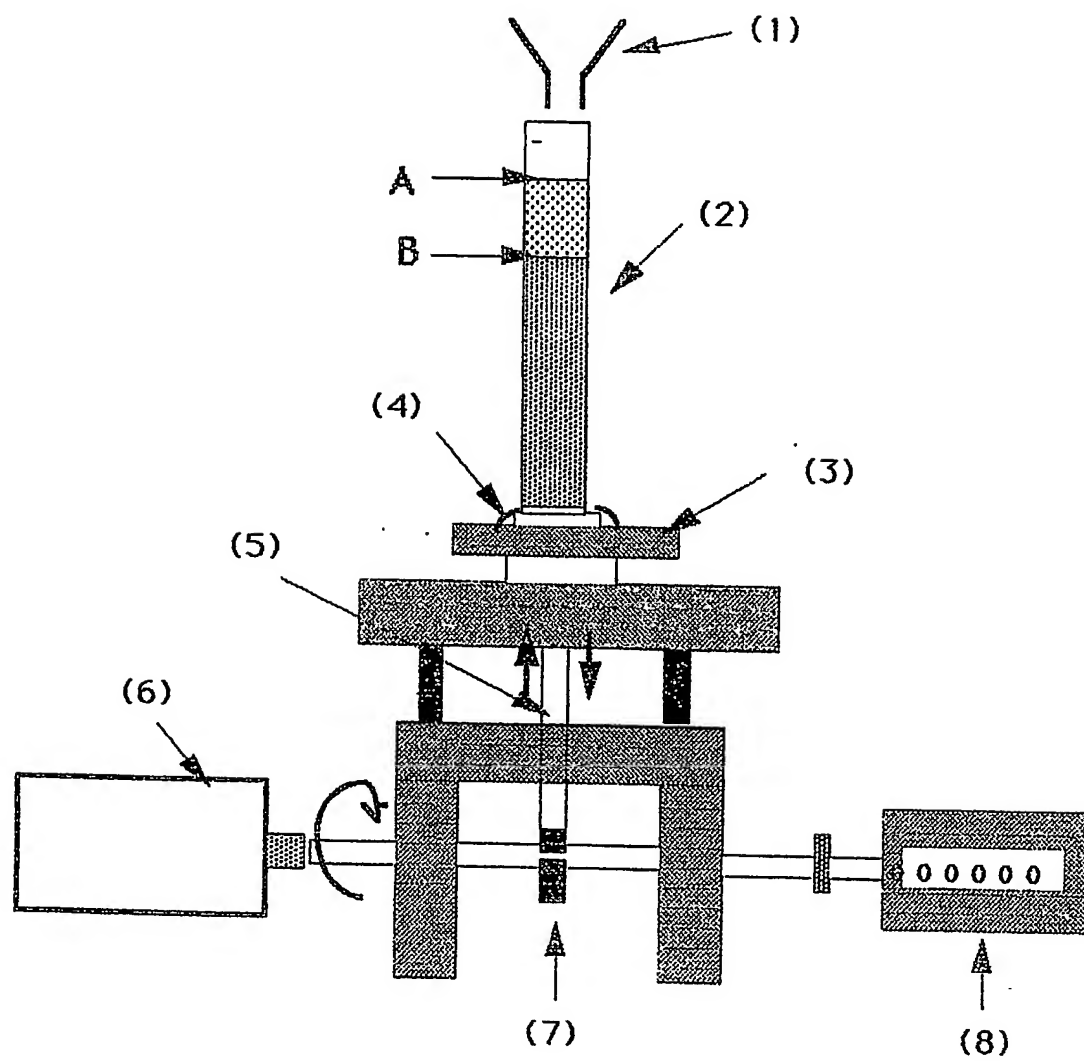


Figure 2

3/III

Figure 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 03/03206

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C39/08 C07C37/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 081 485 A (EGUCHI TSUKASA) 28 March 1978 (1978-03-28) column 2, line 22 - line 27 ----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5 February 2001 (2001-02-05) & JP 2000 302716 A (MITSUI CHEMICALS INC), 31 October 2000 (2000-10-31) abstract ----	1-30
A	EP 0 740 954 A (BROMINE COMPOUNDS LTD) 6 November 1996 (1996-11-06) abstract ----	1-30
A	EP 0 277 508 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 1988 (1988-08-10) abstract; example 1 -----	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2004

Date of mailing of the international search report

19/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Butkowskyj-Walkiw, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP03/03206

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4081485	A	28-03-1978	JP 1061377 C	31-08-1981
			JP 52083711 A	12-07-1977
			JP 56004540 B	30-01-1981
			JP 1044973 C	30-04-1981
			JP 52089623 A	27-07-1977
			JP 55037975 B	01-10-1980
-----				
JP 2000302716	A	31-10-2000	NONE	
-----				
EP 0740954	A	06-11-1996	IL 113562 A	17-08-1999
			EP 0740954 A1	06-11-1996
			JP 9131527 A	20-05-1997
			US 5698142 A	16-12-1997
-----				
EP 0277508	A	10-08-1988	US 4793783 A	27-12-1988
			BR 8807324 A	13-03-1990
			CA 1323154 C	19-10-1993
			DE 3862645 D1	13-06-1991
			EP 0277508 A2	10-08-1988
			JP 2501900 T	28-06-1990
			KR 9105168 B1	23-07-1991
			WO 8805373 A1	28-07-1988
			US 4935173 A	19-06-1990
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03206

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07C39/08 C07C37/70

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 081 485 A (EGUCHI TSUKASA) 28 mars 1978 (1978-03-28) colonne 2, ligne 22 - ligne 27 ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5 février 2001 (2001-02-05) & JP 2000 302716 A (MITSUI CHEMICALS INC), 31 octobre 2000 (2000-10-31) abrégé ---	1-30
A	EP 0 740 954 A (BROMINE COMPOUNDS LTD) 6 novembre 1996 (1996-11-06) abrégé ---	1-30
A	EP 0 277 508 A (DOW CHEMICAL CO) 10 août 1988 (1988-08-10) abrégé; exemple 1 -----	1-30

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Butkowskyj-Walkiw, T

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03206

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4081485	A	28-03-1978	JP	1061377 C	31-08-1981
			JP	52083711 A	12-07-1977
			JP	56004540 B	30-01-1981
			JP	1044973 C	30-04-1981
			JP	52089623 A	27-07-1977
			JP	55037975 B	01-10-1980
<hr/>					
JP 2000302716	A	31-10-2000	AUCUN		
<hr/>					
EP 0740954	A	06-11-1996	IL	113562 A	17-08-1999
			EP	0740954 A1	06-11-1996
			JP	9131527 A	20-05-1997
			US	5698142 A	16-12-1997
<hr/>					
EP 0277508	A	10-08-1988	US	4793783 A	27-12-1988
			BR	8807324 A	13-03-1990
			CA	1323154 C	19-10-1993
			DE	3862645 D1	13-06-1991
			EP	0277508 A2	10-08-1988
			JP	2501900 T	28-06-1990
			KR	9105168 B1	23-07-1991
			WO	8805373 A1	28-07-1988
			US	4935173 A	19-06-1990